ChinaXiv合作期刊

第 29 卷 第 1 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 1
2015 年 1 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2015

$Ba_4In_2O_7$的自蔓延燃烧合成及其光催化性能*

张钦库[1,2] 姚秉华[1,3] 彭 超[1] 孙路康[1]

1. 西安理工大学应用化学系 西安 710048
2. 榆林学院建筑工程系 榆林 719000
3. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室(商洛学院) 商洛 726000

摘 要 以$Ba(NO_3)_2$和$In(NO_3)_3$为起始物, 以甘氨酸为燃料, 用自蔓延燃烧合成法制备四方晶系$Ba_4In_2O_7$, 用X射线衍射(XRD)、热重-差热分析(TG-DTA)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)和氮气吸附-脱附等温线(BET)等手段对样品进行表征, 研究了合成条件对产物的形成和性能的影响。以罗丹明B(RhB)为降解模型, 研究了焙烧温度(T)、焙烧时间(t)、钡铟摩尔比(Ba/In)、甘氨酸与金属离子摩尔比(G/M)和RhB初始浓度对样品光催化性能的影响。结果表明, 在T=800℃、t=1 h、Ba/In=2∶1和G/M=2∶1条件下合成的$Ba_4In_2O_7$具有四方晶系结构, 纯度高, 光催化活性优异。用高压汞灯(125 W)辐照3 h可将5 mg/L的RhB溶液有效降解, 其脱色率达到96.5%, 降解过程服从一级动力学模型。

关键词 无机非金属材料, $Ba_4In_2O_7$, 光催化, 自蔓延燃烧合成, 罗丹明B

分类号 TB321, O643 文章编号 1005-3093(2015)01-0039-06

Self-propagating Combustion Synthesis of $Ba_4In_2O_7$ and Its Photocatalytic Activity

ZHANG Qinku[1,2] YAO Binghua[1,3**] PENG Chao[1] SUN Lukang[1]

1. Department of Applied Chemistry, Xi' an University of Technology, Xi' an 710048, China

2. Department of Building Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China

3. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources (Shangluo University), Shangluo 726000, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.21276208, Special Research Fund of Education Department of Shaanxi Provincial Government No.11JK0569, and the Research Fund of Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources (Shangluo University) No.2014SKY-WK003 and the Research Fund for Innovation Doctoral Thesis of Xi'an University of Technology No.207-002J1304.

Manuscript received June 16, 2014; in revised form July 30, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)82066361, E-mail: bhyao@xaut.edu.cn

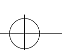
ABSTRACT The compounds of tetragonal $Ba_4In_2O_7$ were synthesized by self-propagating combustion synthesis method from raw materials of $Ba(NO_3)_2$, $In(NO_3)_3$ and Glycine. The effect of synthesis conditions on the formation and photocatalytic activity of the compounds was investigated. The synthesized $Ba_4In_2O_7$ was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis-differential thermal analysis (TG-DTA), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) and N_2 adsorption-desorption isotherms (BET), respectively. With rhodamine B (RhB) as a model degradation compound, the effect of calcinations temperature (T), calcinations time (t), Ba to In molar ratio (Ba/In), Glycine to metal ion molar ratio(G/M) and the initial concentration of RhB on the photocatalytic activity of $Ba_4In_2O_7$ was investigated. The results show that the synthetic $Ba_4In_2O_7$, prepared by conditions of T=800℃, t=1 h, Ba/In= 2∶1 and G/M=2∶1, has tetragonal structure, higher purity and excellent photocatalytic activity. The RhB (5 mg/L) can be completely decomposed in 3 h under lighting of a high pressure mercury lamp (125 W), and the decolorization rate of RhB can reach 96.5%. The degrading process fits the first-order kinetic model.

* 国家自然科学基金项目21276208, 陕西省教育厅专项基金11JK0569, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室(商洛学院)开放基金2014SKY-WK003和西安理工大学博士学位论文创新基金207-002J1304资助。

2014年6月16日收到初稿; 2014年7月30日收到修改稿。

本文联系人: 姚秉华, 教授

chinaXiv:202303.00339v1



ChinaXiv合作期刊

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, $Ba_4In_2O_7$, photocatalysis, self-propagating combustion synthesis, rhodamine B

chinaXiv:202303.00339v1

1989年Lalla和Müller Buschbaum[1]用高温固相法合成的$Ba_4In_2O_7$属于四方晶系, 晶胞参数分别为a=b=0.4175 nm, c=2.9483 nm, 晶体结构为2个$[InO_5]^-$二维多面体, 被2层$[BaO_2]$沿c轴分开, $[InO_5]^-$多面体中的In^{3+}可被其它三价金属离子替代。Golab等[2]采用高温固相法研究稀土掺杂型$Ba_4In_2O_7$, 制备了Er-$Ba_4In_2O_7$和Nd-$Ba_4In_2O_7$两种掺杂型化合物, 其中Er^{3+}和Nd^{3+}取代了化合物中的In^{3+}, 并位于多面体的中心。Wang等[3]采用溶胶-凝胶法制备了掺杂型Cr-$Ba_4In_2O_7$和Cr-In_2O_3, 并用于制作储氢合金光电极, 在氙灯的照射下呈现良好的光辅助充电特性。

自蔓延燃烧合成法(SHS)亦称为燃烧合成法(CS)[4]。与固相法相比, 该方法不需要很高的反应温度和很长的反应时间, 可避免高温煅烧过程中的硬团聚和晶粒长大, 得到了广泛研究[5-7]。本文以$Ba(NO_3)_2$和$In(NO_3)_3$为起始物, 甘氨酸为燃料, 采用自蔓延燃烧合成法制备$Ba_4In_2O_7$, 研究四方晶系$Ba_4In_2O_7$的制备条件, 以罗丹明B(RhB)为降解模型研究焙烧温度(T)、焙烧时间(t)、钡铟摩尔比(Ba/In)、甘氨酸与金属离子摩尔比(G/M)和RhB初始浓度对$Ba_4In_2O_7$样品的形成及光催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 $Ba_4In_2O_7$的制备

将适量的$Ba(NO_3)_2$、$In(NO_3)_3$和甘氨酸溶于适量的去离子水中, 进行磁力加热搅拌, 待溶液蒸发至1/2时将溶液转移至坩埚中。将坩埚置于马弗炉中, 先以5℃/min的速率升温至200℃, 恒温30 min后再以2℃/min升温至400℃, 恒温30 min, 使其充分自蔓延燃烧。最后将燃烧后的产物以10℃/min速率升温至800℃, 保温1 h后自然冷却至室温, 研磨后即得$Ba_4In_2O_7$样品。

1.2 样品的表征

用XRD-7000s型射线衍射仪(XRD)表征样品的晶体结构, CuK_α靶, 2θ=10°−80°; 用JK-BK122W型静态氮吸附仪测定样品的比表面积; 用TU-1901型双光束紫外-可见漫反射分光光度仪检测样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS), 以$BaSO_4$为参比样品; 用ZCT-B型热重-差热分析仪表征样品的热稳定性。

$Ba_4In_2O_7$光催化性能评价: 光催化反应时, 将通气管插入光催化反应器(自制, 由光源(高压汞灯, 125 W)、石英试管(长22.0 cm, 直径为2.0 cm, 距离光源10 cm)、光源冷却器、通气管等组成)石英管的底部, 通入空气(200 mL/min)以维持催化剂悬浮于降解液中。实验时, 在石英反应管中加入5 mg/L的RhB溶液50 mL和一定量的光催化剂, 在无光照下通空气30 min后开启光源并开始计时。每隔一定时间取样一次, 高速离心后取上层清液, 在554 nm处测定RhB溶液的吸光度。根据吸光度与RhB溶液浓度的关系, 以c_t/c_0的大小进行光催化性能评价, 其中c_0为起始降解溶液的质量摩尔浓度(mg/L), c_t为反应t时间降解溶液的质量摩尔浓度(mg/L)。

2 结果和讨论

2.1 样品的表征结果

合成条件为T=800℃、t=1 h和Ba/In=2∶1的$Ba_4In_2O_7$样品, 其XRD谱如图1所示。由图1可见, 样品在11.92°(210)、24.30°(421)、25.97°(422)、30.14°(440)、38.80°(640)、39.88°(642)、43.23°(008)、51.17°(664)、53.54°(844)、62.68°(880)和71.19°(1240)处出现明显的衍射峰, 其特征衍射峰与化合物$Ba_4In_2O_7$(JCPDS No.49-0891, a=b= 0.4175 nm, c=2.9483 nm)完全一致, 且无杂峰, 说明其为高纯度四方晶系$Ba_4In_2O_7$。样品的特征衍射峰尖锐清晰, 也说明$Ba_4In_2O_7$样品具有良好的结晶度。

图2给出了$Ba_4In_2O_7$样品的UV-vis DRS谱。由图2可见, 样品在整个光谱范围内都有不同程度的吸收, 特别是在200-450nm范围内的吸收较为强烈, 说明$Ba_4In_2O_7$样品具有良好的紫外-可见吸收。根据Tauc法则, 得到$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$关系曲线如图2(内插图)所示, 其中α为半导体的光吸收系数, $h\nu$为入射光子能量。将内插图曲线的线性部分外延至与横坐标相

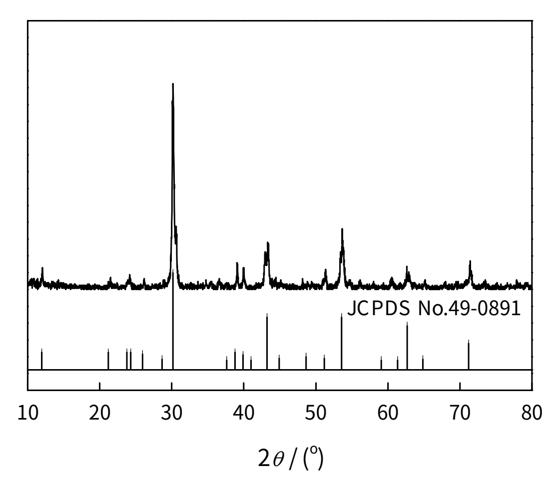


图1 $Ba_4In_2O_7$样品的XRD谱

Fig.1 XRD spectrum of $Ba_4In_2O_7$ sample

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00339v1

交, 则交点值即为样品的禁带宽度。由此测得$Ba_4In_2O_7$的禁带宽度E_g为2.58 eV。

图3给出了样品$Ba_2In_4O_7$前驱体$In(NO_3)_3$、$Ba(NO_3)_2$和甘氨酸的混合物经400℃热处理后的TG-DTA曲线。图3表明, 在TG曲线上, 从415.9℃到655.5℃存在2个连续的失重过程; DTA曲线上存在1个吸热峰和2个放热峰, 吸热峰位于649.8℃处, 2个放热峰分别位于452.8℃和515.4℃处。从415.9℃到507.3℃的质量损失约为11.52%, 可能是甘氨酸受热分解所致; 507.3℃到655.5℃的质量损失约为13.74%, 发生在$Ba(NO_3)_2$和$In(NO_3)_3$热解后生成$Ba_4In_2O_7$的过程中。649.8℃处的吸热峰, 对应中间产物$BaCO_3$与In_2O_3反应生成$Ba_4In_2O_7$过程中所需能量; 452.8℃处的放热峰可能对应甘氨酸自蔓延燃烧以及$In(NO_3)_3$和$Ba(NO_3)_2$受热分解所释放的能量, 515.4℃处的放热峰则可能对应中间产物$BaCO_3$与In_2O_3形成过程中释放的能量。在655℃到900℃之间基本保持恒质量, 两个微弱的放热峰可能对应$Ba_4In_2O_7$形成过程中释放的能量。

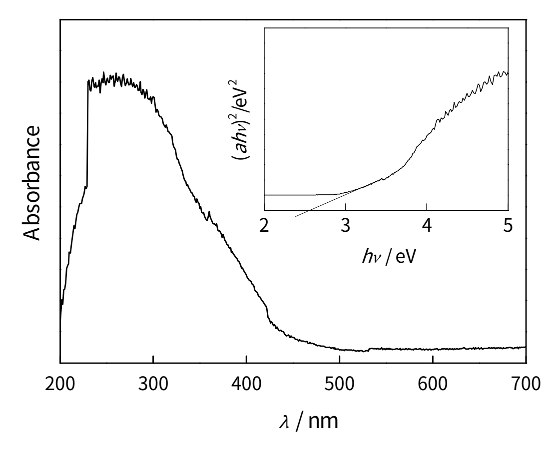


图2 $Ba_4In_2O_7$的UV-vis DRS谱及$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$曲线
Fig.2 UV-vis DRS pattern of $Ba_4In_2O_7$. The inset curve is the plot

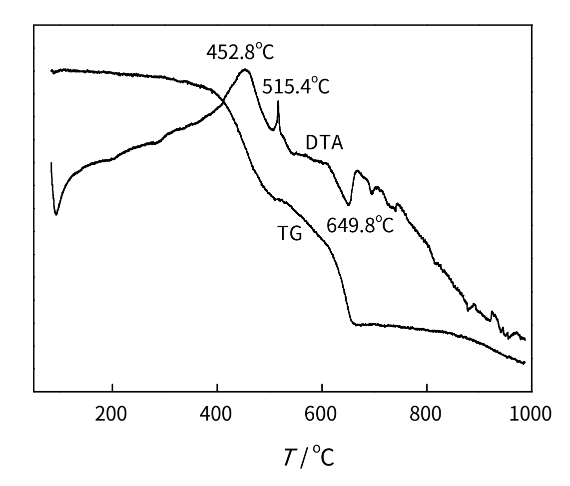


图3 $Ba_4In_2O_7$前驱体的TG-DTA曲线
Fig.3 TG-DTA curves of $Ba_4In_2O_7$ precursor

图4a给出了$Ba_4In_2O_7$样品的N_2吸附-脱附等温曲线, 可见$Ba_4In_2O_7$样品的吸附-脱附曲线几乎重合, 说明该材料的孔径分布窄, 且比较均一。图4b给出了孔径分布曲线, 测得$Ba_4In_2O_7$样品的平均孔径为8.98 nm, 孔径主要分布在2–16 nm。$Ba_4In_2O_7$样品的比表面积为10.97 m^2/g。

2.2 合成条件对样品组成及光催化性能的影响

2.2.1 焙烧温度的影响　在Ba/In=2∶1和t=1 h的条件下, 探讨了焙烧温度对$Ba_4In_2O_7$的形成及其光催化性能的影响。由图5可见, T=500℃时样品的特征衍射峰与$Ba(NO_3)_2$的衍射峰基本一致, 并存在少量$BaCO_3$ (2θ=23.9°、24.3°和41.98°)和In_2O_3(2θ=30.58°、51.03°和60.67°)的杂峰; T=600℃时样品主要为$BaCO_3$和In_2O_3; T=700℃时样品主峰与$Ba_4In_2O_7$的特征衍射峰一致, 并伴随有$BaCO_3$杂峰; T=800℃时样品的特征衍射峰与$Ba_4In_2O_7$的衍射峰完全一致, 且无杂相; T≥ 900℃时样品主要特征峰虽

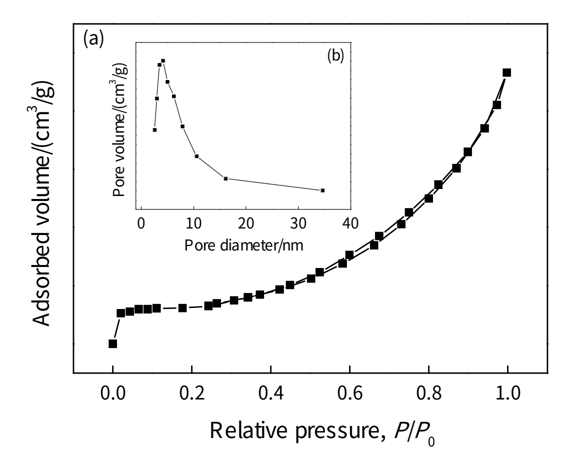


图4 $Ba_4In_2O_7$样品的吸(脱)附曲线和孔径分布图
Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherm curve (a) and the pore size distribution curve (b) of $Ba_4In_2O_7$ sample

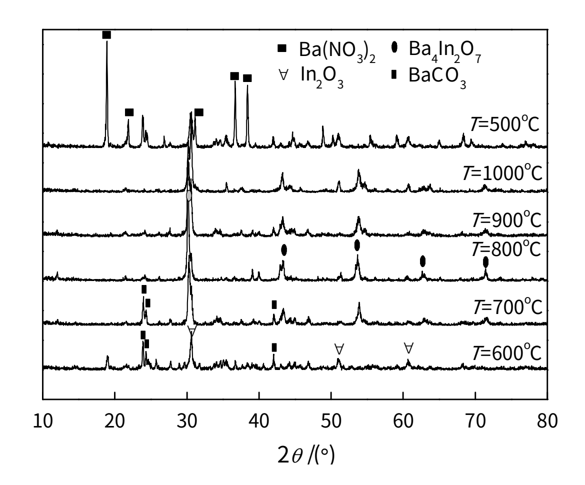
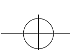


图5 不同焙烧温度条件下$Ba_4In_2O_7$样品的XRD谱
Fig.5 XRD spectra of $Ba_4In_2O_7$ sample prepared under different calcination temperatures



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00339v1

然与$Ba_4In_2O_7$特征峰一致, 但主要特征峰峰宽有增大现象, 这意味着晶粒变大。由此可见, 焙烧温度低于700℃时没有$Ba_4In_2O_7$形成; 700℃时虽有$Ba_4In_2O_7$形成, 但组成不纯; 焙烧温度过高(大于900℃)导致$Ba_4In_2O_7$粒子发生团聚。只有当焙烧温度为800℃时合成的$Ba_4In_2O_7$具有四方晶型, 且纯度高, 无杂质。图6给出了800℃焙烧合成的$Ba_4In_2O_7$光催化降解曲线。由图6可见, 在无光照情况下$Ba_4In_2O_7$具有一定的吸附能力, 3 h的吸附率为14.1%, 这与$Ba_4In_2O_7$的多孔表面有关; 在高压汞灯照射下, 焙烧温度为800℃下的$Ba_4In_2O_7$催化效果最好。

2.2.2 焙烧时间的影响　在Ba/In=2∶1和T=800℃的条件下, 探讨了焙烧时间对$Ba_4In_2O_7$的形成及其光催化性能的影响。图7表明, 当焙烧时间$t\geq$1 h时, 样品的特征衍射峰与$Ba_4In_2O_7$的衍射峰完全一致, 且主峰的衍射强度随焙烧时间的延长而降低。这说明, 在焙烧过程中起始反应物经过一系列的反应生成$Ba_4In_2O_7$粒子, 且逐渐长大, 最终发育成完整的晶粒。若进一步延长焙烧时间, 那么发育完整的$Ba_4In_2O_7$粒子就会发生团聚, 从而导致粒径越来越大(表1), 比表面积却越来越小, 最终导致光催化性能下降[8, 9]。从图8可见, $Ba_4In_2O_7$的光催化活性随焙烧时间的延长而降低, 焙烧时间为1 h时$Ba_4In_2O_7$的光催化活性最佳。

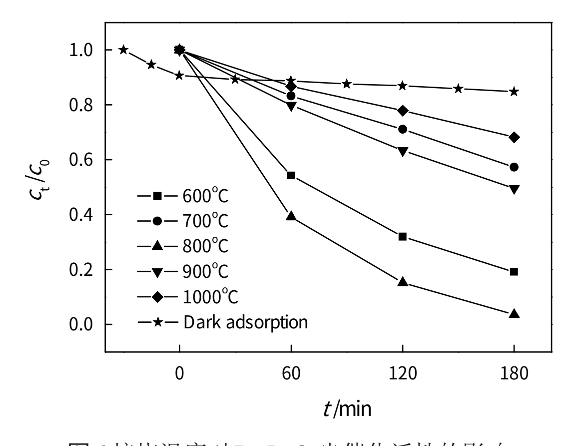


图6 焙烧温度对$Ba_4In_2O_7$光催化活性的影响

Fig.6 Effects of calcination temperature on photocatalytic activity of $Ba_4In_2O_7$

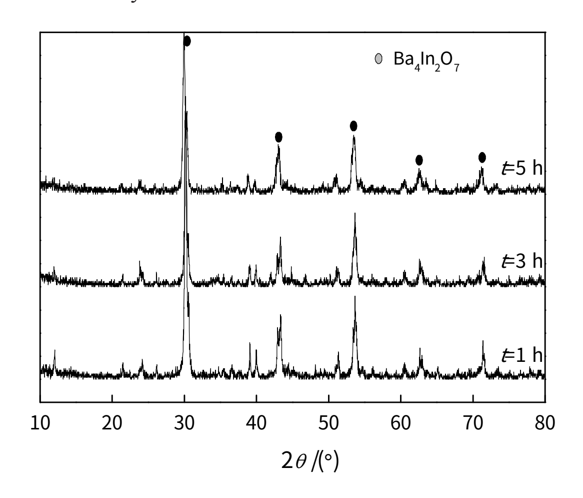


图7 不同焙烧时间下制备$Ba_4In_2O_7$样品的XRD谱

Fig.7 XRD spectra of $Ba_4In_2O_7$ samples prepared under different heat-treated time

2.2.3 钡铟摩尔比的影响　在T=800℃和t=1 h的条件下, 探讨了前驱体中钡铟摩尔比对$Ba_4In_2O_7$的形成及其光催化性能的影响。图9表明, 当Ba/In≤1∶1时样品主要为$BaCO_3$和In_2O_3的混合物; 当Ba/In=1.5∶1时出现$Ba_4In_2O_7$的特征衍射峰, 并伴有In_2O_3的杂峰; 当Ba/In=2∶1时样品的特征衍射峰与$Ba_4In_2O_7$的衍射峰完全一致; 当Ba/In=2.5∶1时样品的特征峰为$Ba_4In_2O_7$的衍射峰, 并伴有少量的$BaCO_3$杂峰。由此可见, 当钡铟摩尔比小于化学计量比时, 钡的量不足导致反应无法进行或不能进行完全; 当钡铟摩尔比大于化学计量比时, 未参与反应的钡以$BaCO_3$的形式存在。从图10可见, 当钡铟摩尔比为2∶1时合成样品的光催化活性最佳, 故选择前驱体中最佳的钡铟摩尔比为2∶1。

2.2.4 燃烧剂用量的影响　在Ba/In=2∶1、T=800℃和t=1 h的条件下, 探讨了甘氨酸投加量对$Ba_4In_2O_7$的形成及光催化性能的影响。自蔓延燃烧合成法是利用燃料和金属硝酸盐化学反应所产生的

表1 不同焙烧时间下制备样品的平均粒径

Table 1 The average particle size of samples prepared under different calcination times

Heat-treated time / h	Average particle size / nm
1	17.2
3	24.7
5	32.4

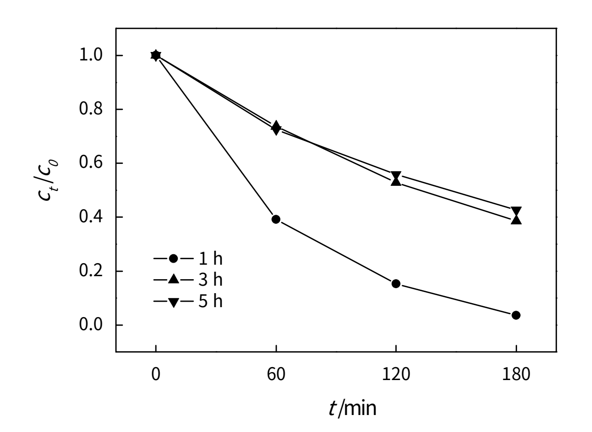
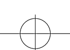


图8 焙烧时间对$Ba_4In_2O_7$光催化性能的影响

Fig.8 Effect of heat-treated time on photocatalytic



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00339v1

热能将硝酸盐转变为氧化物或碳酸盐, 因此前驱体中燃料的含量会影响燃烧反应时的温度和时间, 从而影响到物相的形成。甘氨酸和金属阳离子摩尔比(G/M)不同的样品, 其XRD谱如图11所示。当G/M=1∶1时, 样品为$Ba_4In_2O_7$、$BaCO_3$和In_2O_3的混合物; 当G/M=2∶1时, 样品为结晶良好的$Ba_4In_2O_7$; 当G/M=4∶1时, 样品为$BaCO_3$和In_2O_3的混合物。因此本实验选择G/M为2∶1。

2.2.5 RhB初始浓度的影响　图12给出了$Ba_4In_2O_7$光催化降解不同初始浓度RhB的降解曲线。由图12可见, 不同初始浓度的$\ln(c_0/c_t)$与t的关系均具有良好的线性相关性, 符合光催化降解一级动力学模型[10, 11], RhB的降解反应动力学方程及相应的参数列于表2。

在最佳条件下制备的$Ba_4In_2O_7$对RhB的光催化降解曲线见图13。图13表明, 随着光照时间的延长不仅可见光区RhB的主吸收峰逐渐降低, 而且紫外光区的吸收峰也逐渐消失, 180 min后RhB的脱色率达96.5%。降解过程服从一级动力学模型, 其反应速率常数k_a为1.83×10^{-2} mg•(L•min)$^{-1}$, 半衰期$t_{1/2}$=

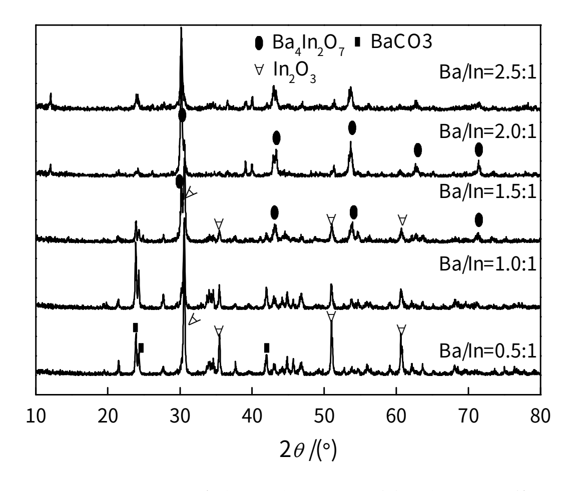


图9 不同Ba/In摩尔比时$Ba_4In_2O_7$样品的XRD谱
Fig.9 XRD spectra of $Ba_4In_2O_7$ samples prepared under different Ba/In molar ratio

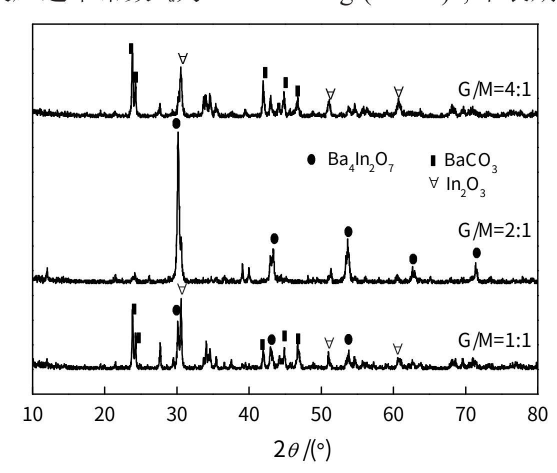


图11 不同甘氨酸用量时$Ba_4In_2O_7$样品的XRD谱
Fig.11 XRD spectra of $Ba_4In_2O_7$ samples prepared at different glycine dosage

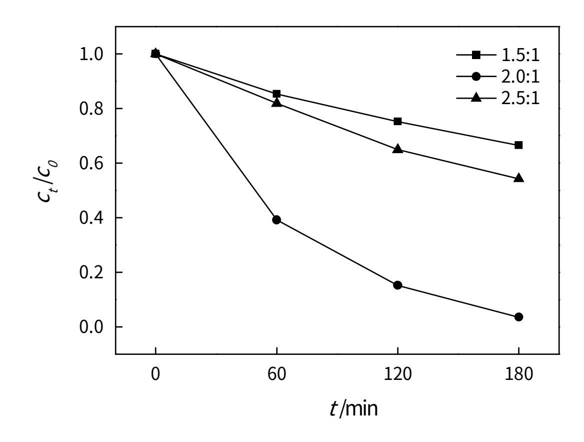


图10 Ba/In摩尔比对$Ba_4In_2O_7$光催化性能的影响
Fig.10 Effect of Ba/In molar ratio on photocatalytic activity of $Ba_4In_2O_7$

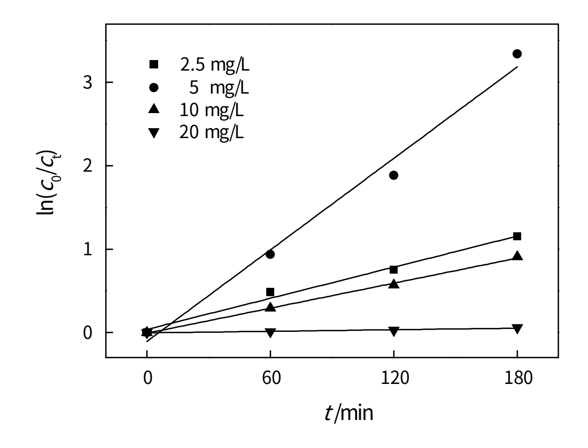
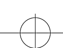


图12 $Ba_4In_2O_7$光催化降解不同初始浓度RhB的$\ln(c_0/c_t)$-t关系曲线
Fig.12 The curves of $\ln(c_0/c_t)$ and t for $Ba_4In_2O_7$

表2 RhB降解反应的动力学方程及参数值
Table 2 Kinetic equations and parameters of photocatalytic degradation reaction of RhB

Initial concentration /mg•L^{-1}	Kinetic equation	R^2	$t_{1/2}$ /min	k_a /×10^{-3} mg•(L•min)$^{-1}$
2.5	$\ln(c_0/c_t)$=0.0205t-0.030	0.998	33.8	20.5
5.0	$\ln(c_0/c_t)$=0.0182t-0.1055	0.980	37.8	18.3
10.0	$\ln(c_0/c_t)$=0.0050t-0.0075	0.997	138	5.00
20.0	$\ln(c_0/c_t)$=0.0020t-0.0101	0.977	343	2.02



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00339v1

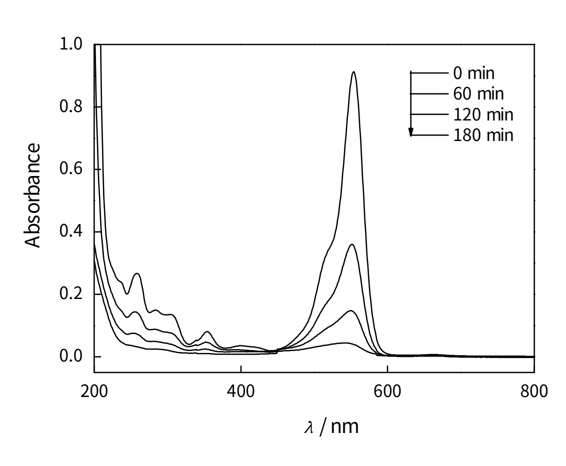


图13 不同降解时间下罗丹明B的紫外-可见吸收光谱

Fig.13 UV-vis absorptance spectra of RhB solution at different degradation times

37.8 min。可以发现, 在降解过程中主吸收峰的位置未发生改变, 说明$Ba_4In_2O_7$对RhB的降解是发色基团苯氨基、羰基键逐渐被破坏[12, 13]。在降解过程中RhB溶液的颜色从粉红色逐渐变淡, 最终变为无色, 彻底被矿化。在同样条件下, 使用氙灯(150 W, 用JB400nm滤光片滤掉400 nm以下光)进行了对比实验, 可见光催化降解180 min, RhB的脱色率为41.8%。

3 结 论

以$Ba(NO_3)_2$和$In(NO_3)_3$为起始物, 以甘氨酸为燃料, 用自蔓延燃烧合成法可制备四方晶系$Ba_4In_2O_7$。焙烧温度、焙烧时间、前驱体钡铟摩尔比和甘氨酸投加量对$Ba_4In_2O_7$的组成和光催化性能均有一定的影响。在焙烧温度800℃、焙烧时间1 h、钡铟摩尔比2∶1和甘氨酸与金属离子物质量和之比2∶1条件下制备的$Ba_4In_2O_7$呈四方晶型结构, 纯度高, 具有优异的紫外光催化活性。用高压汞灯(125 W)辐照3 h可使RhB的脱色率达到96.5%, 降解过程服从一级动力学模型, 其反应速率常数k_a为1.83×10^{-2} mg·(L·min)$^{-1}$, 半衰期$t_{1/2}$=37.8 min。

参 考 文 献

1 A. Lalla, H. K, Müller-Buschbaum, Über das Oxoindat $Ba_2In_4O_7$, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, **573**(1), 12 (1989)

2 S. Gołąb, A. Zygmunt, W. R. Romanowski, Synthesis and emission spectra of $Ba_4In_{1.98}Nd_{0.02}O_7$ and $Ba_4In_{1.98}Er_{0.02}O_7$, Journal of Alloys and Compounds, **300**, 295(2000)

3 X. L. Wang, J. P. Tu, S. F. Wang, Y. F. Yuan, K. F. Li, J. Zhang, Preparation of Cr-doped $Ba_4In_2O_7$/ In_2O_3 nanocomposite and its photo- assisted chargeability in hydrogen storage alloy/photocatalyst electrode, Journal of Alloys and Compounds, **462**(1-2), 220(2008)

4 A. G. Merzhanov, Thermal explosion and ignition as a method for formal kinetic studies of exothermic reactions in the condensed phase, Combustion and Flame, **11**(3), 201(1967)

5 Y. J.Hao, F. T. Li, F. Chen, M. J. Chai, R. H. Liu, X. J. Wang, In situ one- step combustion synthesis of Bi_2O_3/Bi_2WO_6 heterojunctions with notable visible light photocatalytic activities, Materials Letters, **124**, 1(2014)

6 G. S. Christian, A. R.G. Miguel, M. T. M. Leticia, J. R. Isaías, S. M, Daniel.Facile solvo-combustion synthesis of crystalline $NaTaO_3$ and its photocatalytic performance for hydrogen production, Fuel, **130**, 221(2014)

7 ZHANG Jian, ZHOU Yan, CHEN Sheng, SHENG Jianwei, Synthesis of the visible light photocatalyst $CaIn_2O_4$ by sol-gol auto combustion method, Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, **23**(1), 105(2009)
(张 俭, 周 艳, 陈 胜, 盛嘉伟, 溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备$CaIn_2O_4$可见光催化剂研究, 高校化学工程学报, **23**(1), 105 (2009))

8 M. Dawson, G. B.Soares, C. Ribeiro, Influence of calcinations parameters on the synthesis of N-doped TiO_2 by the polymeric precursors method, Journal of Solid State Chemistry, **215**, 211(2014)

9 G. P. Dai, S. Q. Liu, Y. Liang, A simple preparation of carbon doped porous Bi_2O_3 with enhanced visible-light photocatalytic activity, Journal of Alloys and Compounds, **608**, 44(2014)

10 L. F. M. Ismail, M. M. Emara, M. M. Ei-Moselhy, N. A. Maziad, O. K. Hussein, Silica coating and photocatalytic activities of ZnO nanoparticles: Effect of operational parameters and kinetic study, Effect of ferric ion doping, Spectrochimical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **131**, 158(2014)

11 M. Shamsipur, H. R. Rajabi, Study of photocatalytic activity of ZnS quantum dots as efficient nanoparticles for removal of methyl violet: Effect of ferric ion doping, Spectrochimical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **122**, 260(2014)

12 L. J. Han, X. Zhou, L. N. Wan, Y. F. Deng, S. Z. Zhan, Synthesis of $ZnFe_2O_4$ nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light, Journal Environment Chemical Engineering, **2**(1), 123(2014)

13 P. Z. He, L. M. Song, S. J. Zhang, X. Q. Wu, Q. W. Wei, Synthesis of g-C_3N_4/Ag_3PO_4 heterojunction with enhanced photocatalytic performance, Materials Research Bulletin, **51**, 432(2014)

